JP6-203849-A



# **MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】

(19)[ISSUING COUNTRY]

日本国特許庁(JP)

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

(12)[GAZETTE CATEGORY]

公開特許公報(A)

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

(11)[KOKAI NUMBER]

特開平6-203849

Unexamined Japanese Patent (1994-203849)

Heisei 6-203849

(43)【公開日】

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

平成6年(1994)7月22 (1994.7.22)

日

(54)【発明の名称】

(54)[TITLE of the Invention]

法

固体高分子型燃料電池の製造方 The manufacturing method of a solid polymer fuel cell

(51)【国際特許分類第5版】

(51)[IPC Int. Cl. 5]

8/02 H01M

E H01M 8/02

E 8821-4K

8821-4K

4/86

4/86

4/88

М

K

K

M

4/88

8/10

8/10

8821-4K

8821-4K

【審査請求】 未請求 [REQUEST FOR EXAMINATION]

【請求項の数】

[NUMBER OF CLAIMS] 5

【全頁数】 4 [NUMBER OF PAGES] 4

JP6-203849-A



(21)【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特願平4-358059

Japanese Patent Application (1992-358059)

Heisei 4-358059

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成4年(1992)12月2 (1992.12.25)

5 目

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000220262

000220262

【氏名又は名称】

東京瓦斯株式会社

[NAME OR APPELLATION]

K.K., Tokyo Gas

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

東京都港区海岸1丁目5番20

号

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

関 務

Seki Tsutomu

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

千葉県船橋市飯山満町3丁目1

922番地59

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]



【氏名又は名称】 片桐 光治

[NAME OR APPELLATION] Mitsuharu Katagiri

(57)【要約】

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

# 【目的】

ることなく、著しく簡略化され excellent in the を提供することを目的としてい る。

# [PURPOSE]

本発明は、従来技術におけるポ This invention aims at providing the solid リテトラクロロエチレンを用い polymer fuel cell which has the battery property manufacturing た製造工程ですぐれた電池性能 simplified remarkably, without using を有する固体高分子型燃料電池 polytetra chloroethylene in a prior art.

# 【構成】

ブラックに担持してなる触媒、 固体高分子電解質としてのイオ ン交換樹脂の溶媒溶液および稀 釈用溶媒を混合して懸濁液を形 成させ、該懸濁液を撥水化処理 された電極基材上に堆積させ、 次いで加圧または吸引により該 懸濁液を、好ましくは分散させ ながら、電極基材で濾過して該 懸濁液中の白金担持触媒および イオン交換樹脂を電極基材内に 取り込ませることにより電極シ ートを形成し、該電極シート2 枚の間に固体高分子電解質膜と

# [CONSTITUTION]

本発明方法は、白金をカーボン A method of this invention mixes the catalyst which carries platinum to carbon black, and the solvent solution of the ion exchange resin as a solid polymer electrolyte and the solvent for dilution, and forms a suspension.

> suspension is the depositted This water-repellent-ization-treated electrode base material.

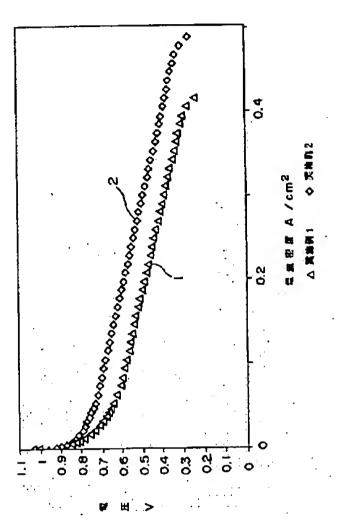
Subsequently, an electrode sheet is formed by filtering this suspension by the electrode base material by pressurization or attraction, making it disperse preferably, and receiving the platinum supported catalyst and ion exchange resin in this suspension in an electrode base material, the ion-exchange-resin film as a してのイオン交換樹脂膜を挟 solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and み、ホットプレスして該電極シ hot-pressed between these two electrode ートと該イオン交換樹脂膜とを sheets, and the joining \* unification of this 接合・一体化することを特徴と electrode sheet and this ion-exchange-resin film



している。

is done.

It is characterized by the above-mentioned.



Voltage V

Current density, Example1, Example2

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

# 【請求項1】

材で濾過して該懸濁液中の白金 material.

# [CLAIM 1]

白金をカーボンブラックに担持 A manufacturing method of the solid polymer してなる触媒、固体高分子電解 fuel cell, in which the catalyst which carries 質としてのイオン交換樹脂の溶 platinum to carbon black, and the solvent 媒溶液および稀釈用溶媒を混合 solution of the ion exchange resin as a solid して懸濁液を形成させ、該懸濁 polymer electrolyte and the solvent for dilution 液を撥水化処理された電極基材 are mixed, and a suspension is formed.

上に堆積させ、次いで加圧また This suspension is made to deposit on the は吸引により該懸濁液を電極基 water-repellent--ization-treated electrode base



とにより電極シートを形成し、 換樹脂膜を挟み、ホットプレス 燃料電池の製造方法。

【請求項2】

重量部の範囲にあり、該稀釈溶 catalyst as an ion exchange resin. り、該スラリーの固形分濃度が exchange resin. る請求項1記載の方法。

#### 【請求項3】

項1記載の方法。

# 【請求項4】

1記載の方法。

担持触媒およびイオン交換樹脂 Subsequently, an electrode sheet is formed by を電極基材内に取り込ませるこ filtering this suspension by the electrode base material by pressurization or attraction, and 該電極シート2枚の間に固体高 receiving the platinum supported catalyst and 分子電解質膜としてのイオン交 ion exchange resin in this suspension in an electrode base material, between these two して該電極シートと該イオン交 electrode sheets, the ion-exchange-resin film as 換樹脂膜とを接合・一体化する a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched ことを特徴とする固体高分子型 and hot-pressed, and this electrode sheet and this ion-exchange-resin film are joined \* unified.

# [CLAIM 2]

該イオン交換樹脂の溶媒溶液の The amount of the solvent solution of this ion 量が、イオン交換樹脂として該 exchange resin is in the range of 5 to 50 触媒100重量部当り5~50 weight-parts per 100 weight-parts of this

媒の量が、該イオン交換樹脂の The amount of this dilution solvent is in the 溶媒溶液 1 0 0 重量部当り、1 range of 100 to 400 weight-parts per 100 00~400重量部の範囲にあ weight-parts of solvent solutions of this ion

2. 5~25重量%の範囲にあ It is in the range of 2.5 to 25 weight% of solid-content concentration of this slurry.

The method of Claim 1.

#### [CLAIM 3]

堆積される懸濁液の量が、白金 The amount of the suspension to deposit is the 量としてそれぞれ  $0.01\sim4$  method of Claim 1 in the range of 0.01 to 4 mg/cm²の範囲にある請求 mg/cm² as a platinum amount, respectively.

## [CLAIM 4]

該濾過が、懸濁液中の白金担持 The method of Claim 1 that this filtration is 触媒およびイオン交換樹脂がな repeated until the platinum supported catalyst くなるまで繰り返される請求項 and ion exchange resin in a suspension are lost.



# 【請求項5】

項1記載の方法。

#### [CLAIM 5]

該濾過が、堆積された懸濁液を The method of Claim 1 that this filtration is 分散させながら行なわれる請求 performed while distributing the suspension which it depositted.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED the DESCRIPTION of INVENTION]

[0001]

[0001]

## 【産業上の利用分野】

の製造方法に関する。

# [INDUSTRIAL APPLICATION]

本発明は固体高分子型燃料電池 This invention relates to the manufacturing method of a solid polymer fuel cell.

[0002]

[0002]

# 【従来の技術およびその課題】 製造方法として、予め調整した いる(例えば、米国特許第31 8 4 号、同第 3 4 3 2 3 5 5 号)。しかしながら、上記方法は、 電極シートの結着温度が高く、 イオン交換樹脂膜との熱圧着を 同時に行なうことができず、電 thermocompression い。

# [PRIOR ART and PROBLEM]

従来、固体高分子型燃料電池の Conventionally, the method of mixing the electrode catalyst particle and 電極触媒粒子とポリ四弗化エチ polytetrafluoroethylene which were adjusted レンとを混合して電極シートを beforehand, forming an electrode sheet, and 成形し、これをイオン交換樹脂 carrying out the thermocompression bonding of 膜に熱圧着する方法が知られて this to an ion-exchange-resin film is learned as a manufacturing method of a solid polymer fuel 3 4 6 9 7 号、同第 3 2 9 7 4 cell (for example, US Patent 3134697, 3297484, and 3432355).

However, the above-mentioned method has the high conclusion temperature of an electrode sheet, and cannot perform simultaneously a bonding with 池性能も満足すべき状態にな ion-exchange-resin film, but will be in the state where a battery property should also be satisfied.



# [0003]

脂膜内の表面近くに触媒粒子を reduction しかしながら上記方法は、触媒 No. 58-47471). る。

# [0004]

粉末に、NAFION-117 (デュポン社製、固体高分子電 解質膜、商品名)に100℃、

# [0003]

また、固体高分子型燃料電池の Moreover, the method of making it precipitate a 製造方法として、イオン交換樹 catalyst particle according to a chemical surface in the an near 化学的還元により析出させる方 ion-exchange-resin film is learned as a 法が知られている (例えば、特 manufacturing method of a solid polymer fuel 公昭 5 8 - 4 7 4 7 1 号公報)。 cell (for example, Japanese Patent Publication

がイオン交換樹脂中にできるだ However, as for the above-mentioned method, け微粒子として存在し、換言す a catalyst exists as a microparticle as much as れば高分散して存在しかつ微粒 possible in an ion exchange resin, there is a 子同士が電気的接触を保つこと fault that it is in other words difficult to disperse が困難であるという欠点があ high, and to exist and for microparticles to maintain an electric contact.

# [0004]

電気化学、5 3, No. 1 0 (1 In Electrochemical, 53, No. 10(1985), and 812 -985)、812~817頁に 817 pages, as electrode catalyst powder of an は、酸素極の電極触媒粉末とし oxygen pole, NAFION-117 (a perfluoro carbon て、10%の白金を担持したカ sulfonic acid type resin, Du-Pont company, ーボン粉末を用い、該電極触媒 brand name) solution, i.e., mixed-solvent solution of the aliphatic alcohol of NAFION-117 (パーフルオロカーボンスルホ of 5 % of concentration and water, is mixed by ン酸樹脂、デュポン社製、商品 the various mix ratio to this electrode catalyst 名) 溶液、すなわち濃度 5%の powder using the carbon powder which carried NAFION-117の脂肪族 10% of platinum, after further adding 60% of アルコールと水との混合溶媒溶 PTFE by the shape of a water suspension and 液を種々の混合比で混合し、さ mulling the mixture obtained, it rolls and らに60%のPTFEを水懸濁 considers as the shape of a sheet, the oxygen 液状で加え、得られる混合物を pole sheet obtained by vacuum-drying is 混練した後、圧延してシート状 hot-pressed by 100 degrees-Celsius and 210 とし、真空乾燥して得られる酸 kg/cm² on a NAFION film (Du-Pont company, a 素極シートをNAFION膜 solid-polymer-electrolyte film, brand name).

> The joining method of the above-mentioned oxygen pole is disclosed, according to this



レスする酸素極の接合方法が開 property 池性能が十分でなく、混練・圧 延工程を用いるため電極シート の製造工程が複雑である。

210kg/cm²でホットプ method, it is reported that a polarization will remarkably improve 示されており、該方法によれば three-dimensional-ization of an electrode 固体電解質としてのNAFIO process site is attained by mixing an ion N膜に一体に接合された酸素極 exchange resin in the oxygen pole integrally にイオン交換樹脂を混入するこ joined to the NAFION film as a solid electrolyte. とによって電極反応サイトの三 However, since PTFE is being used for the 次元化を図ると分極特性が著し above-mentioned method, a battery property is く向上することが報告されてい not enough, in order to use a kneading \* rolling る。しかしながら、上記方法は、 process, the manufacturing process of an PTFEを使用しているため電 electrode sheet is complicated.

# [0005]

付与した触媒微粒子を作成する noncatalytically いで真空乾燥して表面にナフィ 作成し、次いでこの2種類の微 microparticle is 粒子の混合物をポリテトラクロ chloroethylene 体を、燃料電池電極基材として electrode

#### [0005]

特開平4-162365, 特別中4-162365, 中国 In Unexamined-Japanese-Patent No. 4-162365, には、30重量%の白金を担持 the carbon black which carried 30weight% of したカーボンブラックを、ナフ platinum is immersed in the butanol solution of ィオン(NAFION)のブタ a nafion (NAFION), subsequently, while making ノール溶液に浸漬し、次いで真 the catalyst microparticle which vacuum-dried 空乾燥して表面にナフィオンを and provided the nafion on the surface, the carbon black prepared と共に、別途用意した無触媒力 separately is immersed in the butanol solution ーボンブラックを、ナフィオン of a nafion, subsequently, the noncatalytically のブタノール溶液に浸漬し、次 microparticle which vacuum-dried and provided the surface is made, the nafion on オンを付与した無触媒微粒子を subsequently, the mixture of two kinds of this mixed with a polytetra (PTFE) dispersion, ロエチレン(PTFE)ディス subsequently, filtration drying is carried out, the パージョンと混合し、次いで濾 obtained mixture fine powder, on the carbon 過乾燥し、得られた混合物微粉 paper which it is usually used as a fuel-cell base material, and was **PTFE** 通常用いられており、20重 water-repellent--ization-treated by 量%PTFEで撥水化処理した 20weight%, so as that a platinum weight may



カーボンペーパー上に、白金重 become 0.5 mg/cm², it disperses, subsequently, ように散布し、次いで130℃ pressurization m<sup>2</sup> の加圧下で5秒間プレスし unified. 点があり、しかもPTFEが結 process. の成形性に問題がある。

量が $0.5 \,\mathrm{mg/c\,m^2\,b\,cools}$  it presses for  $5 \,\mathrm{seconds}$  under of 40-kg/cm<sup>2</sup> 130 で40kg/cm²の加圧下で degrees-Celsius, and an electrode is formed, 5 秒間プレスして電極を成形 the ion-exchange-resin film nafion 117 is し、該電極 2 枚の間にイオン交 sandwiched between these two electrodes, it 換樹脂膜ナフィオン117をは presses for 5 seconds under the pressurization さみ、160℃、40kg/c of 160 degrees-Celsius and 40-kg/cm<sup>2</sup>, and the

て一体化することよりなる燃料 The method of producing the electrode for fuel 電池用電極の作製法が開示され cells which is made of the above is disclosed. ており、該方法によれば少量の according to this method, a highly efficient 触媒で高性能の電極、低コスト electrode and a low-cost electrode are easily の電極が容易に得られ、小型高 obtained by a small amount of catalyst, it is 出力密度の燃料電池の作成が可 indicated that creation of the fuel cell of a small 能となることが記載されてい high output density can be performed.

る。しかしながら、上記方法は、 However, the above-mentioned method has a 製造工程が極めて複雑である欠 fault with a very complicated manufacturing

着する温度360℃以上での熱 And since the heat processing more than 処理を行なっていないため電極 temperature 360 degrees-Celsius which PTFE concludes is omitted, a problem is in the moldability of an electrode.

# [0006]

ることなく、著しく簡略化され excellent in を提供することを目的としてい る。

#### [0006]

本発明は、従来技術におけるポ This invention aims at providing the solid リテトラクロロエチレンを用い polymer fuel cell which has the battery property the manufacturing process た製造工程ですぐれた電池性能 simplified remarkably, without using を有する固体高分子型燃料電池 polytetra chloroethylene in a prior art.

[0007]

[0007]



【問題を解決するための手段】 換樹脂の溶媒溶液および稀釈用 溶媒を混合して懸濁液を形成さ せ、該懸濁液を撥水化処理され で加圧または吸引により該懸濁 液を、好ましくは分散させなが ら、電極基材で濾過して該懸濁 液中の白金担持触媒およびイオ ン交換樹脂を電極基材内に取り 込ませることにより電極シート を形成し、該電極シート2枚の 間に固体高分子電解質膜として のイオン交換樹脂膜を挟み、ホ ットプレスして該電極シートと 該イオン交換樹脂膜とを接合・ 一体化することを特徴とする固 体高分子型燃料電池を提供する ものである。

#### [0008]

重量%の範囲にある。

#### [0009]

スルホン酸樹脂、デュポン社製、 brand name).

# [MEANS to solve the Problem]

本発明は、白金をカーボンブラ This invention mixes the catalyst which carries ックに担持してなる触媒、固体 platinum to carbon black, and the solvent 高分子電解質としてのイオン交 solution of the ion exchange resin as a solid polymer electrolyte and the solvent for dilution, and forms a suspension.

This suspension is made to deposit on the た電極基材上に堆積させ、次い water-repellent--ization-treated electrode base material.

> Subsequently, an electrode sheet is formed by filtering this suspension by the electrode base material by pressurization or attraction, making it disperse preferably, and receiving the platinum supported catalyst and ion exchange resin in this suspension in an electrode base material, between these two electrode sheets, film a ion-exchange-resin as the solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed, and this electrode sheet and this ion-exchange-resin film are joined \* unified.

The solid polymer fuel cell characterized by the above-mentioned is provided.

#### [8000]

本発明において、白金をカーボ In this invention, the platinum burden of the ンブラックに担持してなる触媒 catalyst which carries platinum to carbon black の白金担持量は、通常  $5\sim40$  is usually in 5 to 40weight% of a range, 重量%、好ましくは25~40 preferably it is in 25 to 40weight% of a range.

#### [0009]

本発明における固体高分子電解 As an example of the ion exchange resin as a 質としてのイオン交換樹脂の例 solid polymer electrolyte in this invention, it として、例えばNAFION- mentions NAFION-117 (a perfluoro carbon 117 (パーフルオロカーボン sulfonic acid type resin, Du-Pont company,



1~5 重量%、好ましくは1~ 5重量%の範囲にある。

商品名) があげられる。該イオ As a solvent solution of this ion exchange resin, ン交換樹脂の溶媒溶液として it mentions the alcohol solution of NAFION-117, は、NAFION-117のア the mixed-solvent solution of an aliphatic ルコール溶液、脂肪族アルコー alcohol and water, etc., the concentration is ルと水との混合溶媒溶液などが usually in 0.1 to 5weight% of a range, preferably あげられ、その濃度は、通常 0. it is in 1 to 5weight% of a range.

# [0010]

タノールと水との混合溶媒など をあげることができる。

# [0011]

超音波ホモジナイザーなどを用 mixing いて均一に混合するのが好まし homogenizer etc. 成される。

# [0012]

### [0010]

本発明において使用される稀釈 The solvent for dilution used in this invention is 用溶媒は、懸濁液を得るために used in order to obtain a suspension, comprised 用いられるものであって、その such that as the example, the mixed solvent of 例として、脂肪族アルコールと an aliphatic alcohol and water, preferably it is 水との混合溶媒、好ましくは i the mixed solvent of i-propanol or n-butanol, ープロパノールあるいはnーブ and water etc. can be mentioned.

## [0011]

本発明において、白金担持触媒、 In this invention, as the mixed method of a イオン交換樹脂の溶媒溶液およ platinum supported catalyst, the solvent solution び稀釈用溶媒の混合方法として of an ion exchange resin, and the solvent for は、混合順序に特に制限はなく、 dilution, there is in particular no limit in mixed 同時に混合してもよく、例えば order, it may mix simultaneously, for example, uniformly using an ultrasonic is desirable, and a く、この混合により懸濁液が形 suspension is formed by this mixing.

#### [0012]

本発明において、白金担持触媒、 In this invention, as the mixing rate of a イオン交換樹脂の溶媒溶液およ platinum supported catalyst, the solvent solution び稀釈用溶媒の混合割合として of an ion exchange resin, and the solvent for は、該イオン交換樹脂の溶媒溶 dilution, the amount of the solvent solution of 液の量が、イオン交換樹脂とし this ion exchange resin is in the range of 5 to 50



50重量部、好ましくは10~ catalyst as an ion exchange resin. 釈溶媒の量が、該イオン交換樹 weight-parts. の範囲にある。イオン交換樹脂 exchange resin. 樹脂として触媒100重量部当 weight-parts. が触媒粒子に充分に行きわたら ず成膜性の点で好ましくなく、 溶媒溶液100重量部当り10 0 重量部未満では懸濁液を得る ことは困難で好ましくなく、4 り、該スラリーの固形分濃度が much. えると懸濁液を得ることは困難 slurry formed.

て該触媒100重量部当り5~ weight-parts per 100 weight-parts of this

50重量部の範囲にあり、該稀 Preferably it is in the range of 10 to 50

脂の溶媒溶液100重量部当 The amount of this dilution solvent is in the り、100~400重量部、好 range of 100 to 400 weight-parts per 100 ましくは350~400重量部 weight-parts of solvent solutions of this ion

の溶媒溶液の量が、イオン交換 Preferably it is in the range of 350 to 400

り 5 重量部未満であっては樹脂 If the amount of the solvent solution of an ion exchange resin is less than 5 weight-parts per 100 weight-parts of catalysts as an ion 5 0 重量部を超えると触媒粒子 exchange resin, a resin does not spread round の存在しないイオン交換膜の部 a catalyst particle sufficiently and is not 分が生じ好ましくない。稀釈用 desirable in respect of the film-forming property, 溶媒の量が、該イオン交換膜の if it exceeds 50 weight-parts, the part of the ion-exchange membrane in which a catalyst particle does not exist generates and is not desirable.

00重量部を超えると後述する It is difficult to obtain a suspension, if the 濾過に時間がかかりすぎるとい amount of the solvent for dilution is less than う点で好ましくない。また、稀 100 weight-parts per 100 weight-parts of solvent 釈用溶媒の量は、形成されるス solutions of this ion-exchange membrane, and it ラリーの固形分濃度が 2. 5~ is not desirable, it is not desirable at the point 25重量%、好ましくは25~ that the filtration which will be later mentioned if 3 重量%の範囲となる量であ it exceeds 400 weight-parts takes time too

2. 5重量%未満では後述する Moreover, the amount of the solvent for dilution 濾過に時間がかかりすぎるとい is an amount used as the range of 2.5 to 25 う問題があり、25重量%を超 weight% of solid-content concentration of the

> Preferably, it is an amount used as 25 to 3weight% of a range.

> There is a problem that the filtration later mentioned if solid-content concentration of this

であって好ましくない。



slurry is less than 2.5 weight% takes time too much.

If it exceeds 25 weight%, it is difficult to obtain a suspension and it is not desirable.

[0013]

このようにして形成されたスラ 材上に、白金量として0.01 ぞれ堆積される。白金量が0. 01mg/cm²未満では触媒 の活性点が少なすぎて一定量以 上の電流を流すことができない ので好ましくなく、4mg/c m²を超えると反応層の厚みが 大きくなり抵抗が大きくなる点 で好ましくない。次いで堆積さ れた懸濁液を加圧するか、ある いは電極基材に対し、懸濁液と 反対側を負圧にして吸引するこ とにより、該懸濁液を、好まし くは超音波ホモジナイザーなど を用いて分散させながら、電極 基材で濾過して該懸濁液中の白 金担持触媒およびイオン交換樹 脂を電極基材内に取り込ませる ことにより電極シートが形成さ れる。必要に応じて、懸濁液中 り返して行なう。ここに加圧は、 により行なわれる。

# [0013]

The slurry formed by doing in this way, on the リーは、撥水化処理した電極基 water-repellent--ization-treated electrode base material, it deposits in the range of 0.01-4  $\sim 4~{
m m~g}\,/\,{
m c~m^2}$  の範囲でそれ  $~{
m mg/cm^2}$  as a platinum amount, respectively. If a platinum amount is under 0.01 mg/cm<sup>2</sup>, the active site of a catalyst is too few, and since the electric current more than a constant rate cannot be passed, it is not desirable, it is not desirable at the point that the thickness of a reaction layer will become bigger if 4 mg/cm<sup>2</sup> is exceeded, and a resistance becomes bigger. suspension which Subsequently, the depositted is pressurized, or an electrode sheet is formed by filtering by the electrode base material and receiving the platinum supported catalyst and ion exchange resin in this suspension in an electrode base material, distributing this suspension using an ultrasonic homogenizer etc. preferably by sucking by carrying out a suspension and a reverse side to a negative pressure to an electrode base material.

As required, filtration is repeated and is の白金担持触媒およびイオン交 performed until the platinum supported catalyst 換樹脂がなくなるまで濾過を繰 and ion exchange resin in a suspension are lost.

例えば加圧濾過装置により行な For example, a pressure filtration apparatus い、吸引は例えば吸引濾過装置 performs pressurization here, attraction is performed by for example, the attraction filtration equipment.



# [0014]

去して電極シートが形成され electrode sheet is formed. 行なうことができる。

# [0015]

れた電極シート2枚の間に固体 formed 高分子電解質膜としてのイオン ion-exchange-resin 樹脂膜とを接合・一体化する。 140~200℃、圧力25~ 200kgf/cm²およびプ temperature 件下に行なうことができる。

#### [0016]

電体を密着させ、さらに水素出 which were formed. 池を得ることができる。

[0017]

#### 【発明の効果】

#### [0014]

このようにして、施工された電 Thus, the solvent which remains in the applied 極中に残存する溶媒を蒸発・除 electrode is evaporated \* removed, and an

る。残存溶媒の蒸発・除去は、 For example, 80 degrees-Celsius vacuum 例えば80℃真空乾燥によって drying can perform evaporation \* elimination of a residual solvent.

# [0015]

次いで、このようにして形成さ Subsequently, between two electrode sheets by doing in this way, the film as a 交換樹脂膜を挟んでホットプレ solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and スして電極シートとイオン交換 hot-pressed, and an electrode sheet and an ion-exchange-resin film are joined \* unified.

このホットプレスは、通常温度 This hot press can be carried out to the pressurization conditions for normal 140-200 degrees-Celsius, レス時間3~180秒の加圧条 pressure 25-200 kgf/cm², and press time 3-180 seconds.

#### [0016]

このようにして形成されたイオ Thus, a collector is stuck by the conventional ン交換樹脂膜と電極シートとの method on both surfaces of the conjugant of the 接合体の両面に、常法により集 ion-exchange-resin film and electrode sheet

入口および酸素出入口を設ける A solid polymer fuel cell can be obtained by ことにより固体高分子型燃料電 further preparing a hydrogen entrance and exit and an oxygen entrance and exit.

[0017]

# [ADVANTAGE of the Invention]

本発明によれば、従来技術にお According to this invention, it provides the



電池性能、特に低温においても 大きな電流を得ることができる 利点を有する固体高分子型燃料 によれば、懸濁液の濾過の際、 の通路となり、物質移動が良好 で触媒利用率の高い固体高分子 型燃料電池用電極が得られる。 本発明方法によれば、懸濁液の 加圧または吸引による濾過の 際、懸濁液を分散させながら行 なうことにより、触媒層中の白 金担持触媒粒子と固体高分子電 解質たるイオン交換樹脂の両者 が偏ることなく混合され、白金 池の性能をさらに向上させるこ とができる。

けるポリテトラフルオロエチレ battery property excellent in the manufacturing ンを用いることなく、著しく簡 process simplified remarkably, especially the 略化された製造工程ですぐれた solid polymer fuel cell which has the advantage which can acquire a big electric current even if temperature, without using the low polytetrafluoroethylene in a prior art.

電池が提供される。本発明方法 According to the method of this invention, the part which the filtrate passed serves as a 濾液が通過した部分が電極の作 passage of favorable mass transfer at the time 動時においては良好な物質移動 of the action of an electrode in the case of filtration of a suspension, mass transfer is favorable and the high electrode for solid polymer fuel cells of a catalyst utilization factor is obtained.

> According to the method of this invention, it carries out in the case of filtration by pressurization or attraction of a suspension, distributing a suspension.

Thereby, it mixes, without both of the platinum supported-catalyst particle, and the ion 担持触媒の利用率が向上し、電 exchange resin which is a solid polymer electrolyte in a catalyst layer inclining, the utilization factor of a platinum supported catalyst improves, the property of a battery can further be improved.

[0018]

[0018]

#### 【実施例】

に詳しく説明する。

[0019]

実施例1

#### [EXAMPLES]

以下実施例により本発明をさら In more detail, an Example demonstrates this invention below.

[0019]

Example 1

カーボンブラックに40重量% 100g of catalysts which carry 40weight% of

(C) DERWENT



固形分濃度3.5重量%の懸濁 formed. 水化処理した、気孔率75%で water-repellent-ization-treated g/cm²となるように堆積さ become 4 mg/cm². に取り込ませて電極シートを形 and the electrode sheet was formed. 成した。形成された電極シート Between two formed 合体の両面に、常法により集電 were obtained. とにより固体高分子型燃料電池 and an oxygen entrance and exit.

の白金を担持してなる触媒10 platinum to carbon black, and the mixture which 0g、5重量%ナフィオン11 is made of 3200g of mixed solvents of the 7のアルコール溶液800gお weight ratio 4:1 of 800g of alcohol solutions of よび水とアルコールとの重量比 the 5-weight% nafion 117, water, and alcohol 4:1の混合溶媒3200gよ were uniformly mixed using the ultrasonic りなる混合物を超音波ホモジナ homogenizer, and the suspension of 3.5 イザーを用いて均一に混合して weight% of solid-content concentration was

液を形成した。 2 5 重量% P T A suspension is made to deposit on the carbon F E 溶液を用いて常法により撥 paper of thickness 0.4 mm, at 75 % of porosities by the 厚さ0. 4mmのカーボンペー conventional method using the PTFE solution パー上に懸濁液を白金量が 4 m 25weight%, so as that a platinum amount may

せ、200kPaの差圧の条件 The suspension was filtered on the conditions 下に懸濁液を濾過して懸濁液中 of 200-kPa pressure difference, the platinum の白金担持触媒およびナフィオ supported catalyst and nafion 117 in a ン117をカーボンペーパー内 suspension were received in the carbon paper,

sheets. electrode 2枚の間にNAFION117 NAFION117 film is sandwiched, it presses for 膜を挟み、150℃、200k 60 seconds under the pressurization of 150 g f / c m² の加圧下60秒間 degrees-Celsius and 200 kgf/cm², and an プレスして電極シートとNAF electrode sheet and NAFION-117 film are joined ION-117膜とを接合・一 \* unified, a collector is stuck by the conventional 体化し、得られた電極シートと method on both surfaces of the conjugant of the NAFION-117膜との接 electrode sheet and NAFION-117 film which

体を密着させ、さらに水素出入 The solid polymer fuel cell was obtained by 口および酸素出入口を設けるこ further preparing a hydrogen entrance and exit

を得た。得られた電池の電池性 About the battery property of the obtained 能について、水素流量 0. 2リ battery, each gas is respectively introduced into ットル/min、常圧、酸素流 each pole of a battery by the hydrogen rate of 量0. 2リットル/min、常 flow of 0.2 litre/min, the normal pressure, the 圧で各ガスをおのおの電池の各 oxygen rate of flow of 0.2 litre/min, and the



流ー電圧曲線を得た。

極に導入し、電池温度を60℃、 normal pressure, when the battery temperature 水素ガスを加湿して発電試験を was made into 60 degrees-Celsius, hydrogen 行なったところ図1のような電 gas was humidified and the power generation was examined, an electric-current-voltage curve like FIG. 1 was obtained.

#### [0020]

# 実施例2

ところ、図1のような電流一電 curve like FIG 1 was obtained. 圧曲線を得た。

# [0020]

# Example 2

堆積された懸濁液を超音波ホモ A solid polymer fuel cell is obtained like ジナイザーで分散させながら濾 Example 1 except filtering distributing the 過する以外、実施例1と同様に suspension which it depositted with an して固体高分子型燃料電池を ultrasonic homogenizer, when the battery 得、それについて実施例1と同 performance test similar to Example 1 was 様の電池性能テストを行なった performed about it, an electric-current-voltage

# 【図面の簡単な説明】

# [BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

# 【図1】

# すグラフであり、1は実施例1 結果を示す。

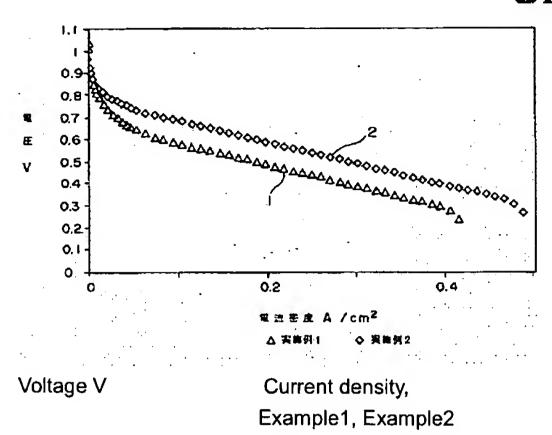
# [FIG. 1]

本発明方法の好ましい態様によ It is the graph which shows the relationship of って得られる電池の性能におけ the voltage and current density in the property る電圧と電流密度との関係を示 of a battery obtained by the desirable aspect of a method of this invention.

の結果を示し、2は実施例2の 1 shows the result of Example 1, 2 shows the result of Example 2.

# 【図1】

[FIG. 1]





# **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)

# PTO 2003-3822

S.T.I.C. Translations Branch

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-203849

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.CL <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示管所
M I O H	8/02	E	8821-4K		
	4/86	М			
	4/88	K			
	8/10		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数5 (全 4 頁)

(21)出願番号

特顯平4-358059

(22)出願日

平成 4年(1992)12月25日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 图 務

千萊県船橋市飯山満町 3 丁目1922番地59

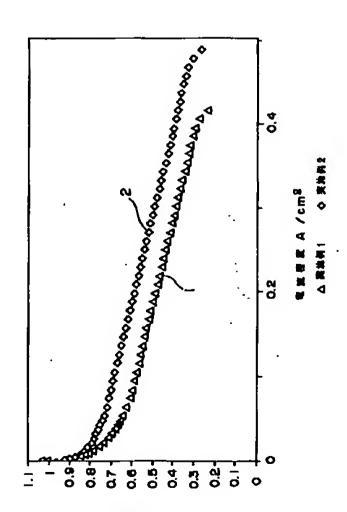
(74)代理人 弁理士 片桐 光治

# (54) 【発明の名称 】 固体高分子型燃料電池の製造方法

#### (57)【要約】

【目的】 本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

【構成】 本発明方法は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合して懸濁液を形成させ、該懸濁液を飛水化処理された電極基材上に堆積させ、次いで加圧または吸引により該懸濁液を、好ましくは分散させながら、電極基材で沪過して該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートを形成し、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴としている。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金をカーボンブラックに担持してなる 触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒 溶液および稀釈用溶媒を混合して懸濁液を形成させ、該 竪濁液を飛水化処理された電極基材上に堆積させ、次い で加圧または吸引により該怒濁液を電極基材で沪過して 該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極 基材内に取り込ませることにより電極シートを形成し、 該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイ オン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シート 10 と該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴 とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項2】 該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イ オン交換樹脂として該触媒100重量部当り5~50重 量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量が、該イオン交換樹 脂の溶媒溶液100重量部当り、100~400重量部 の範囲にあり、該スラリーの固形分濃度が2.5~25 重量%の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項3】 堆積される懸濁液の量が、白金量として それぞれ0.01~4mg/cm²の範囲にある請求項 20 1記載の方法。

【請求項4】 該沪過が、懸濁液中の白金担持触媒およ びイオン交換樹脂がなくなるまで繰り返される請求項1 記載の方法。

【請求項5】 該沪過が、堆積された懸濁液を分散させ ながら行なわれる請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は固体高分子型燃料電池の 製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術およびその課題】従来、固体高分子型燃料 電池の製造方法として、予め調整した電極触媒粒子とポ リ四弗化エチレンとを混合して電極シートを成形し、こ れをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が知られている (例えば、米国特許第3134697号、同第3297 484号、同第3432355号)。しかしながら、上 記方法は、電極シートの結着温度が高く、イオン交換樹 脂膜との熱圧着を同時に行なうことができず、電池性能 も満足すべき状態にない。

【0003】また、固体高分子型燃料電池の製造方法と して、イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学 的還元により析出させる方法が知られている(例えば、 特公昭58-47471号公報)。 しかしながら上記方 法は、触媒がイオン交換樹脂中にできるだけ微粒子とし て存在し、換言すれば高分散して存在しかつ微粒子同士 が電気的接触を保つことが困難であるという欠点があ る.

【0004】電気化学、53, No. 10 (198

して、10%の白金を担持したカーボン粉末を用い、該 電極触媒粉末に、NAFION-117 (パーフルオロ カーボンスルホン酸樹脂、デュボン社製、商品名)溶 液、すなわち濃度5%のNAFION-117の脂肪族 アルコールと水との混合溶媒溶液を種々の混合比で混合 し、さらに60%のPTFEを水懸濁液状で加え、得ら れる混合物を混練した後、圧延してシート状とし、真空 乾燥して得られる酸素極シートをNAFION膜 (デュ ボン社製、固体高分子電解質膜、商品名)に100℃、 210kg/cm²でホットプレスする酸素極の接合方 法が開示されており、該方法によれば固体電解質として のNAFION膜に一体に接合された酸素極にイオン交 換樹脂を混入することによって電極反応サイトの三次元 化を図ると分極特性が著しく向上することが報告されて いる。しかしながら、上記方法は、PTFEを使用して いるため電池性能が十分でなく、湿練・圧延工程を用い るため電極シートの製造工程が複雑である。

2

【0005】特開平4-162365号公報には、30 重量%の白金を担持したカーボンブラックを、ナフィオ ン(NAFION)のブタノール溶液に浸漬し、次いで 真空乾燥して表面にナフィオンを付与した触媒微粒子を 作成すると共に、別途用意した無触媒カーボンブラック を、ナフィオンのブタノール溶液に浸漬し、次いで真空 乾燥して表面にナフィオンを付与した無触媒微粒子を作 成し、次いでこの2種類の微粒子の混合物をポリテトラ クロロエチレン(PTFE)ディスパージョンと混合 し、次いで沪過乾燥し、得られた混合物微粉体を、燃料 電池電極基材として通常用いられており、20重量%P TFEで攪水化処理したカーボンペーパー上に、白金重 30 量が0.5mg/cm²となるように散布し、次いで1 30℃で40kg/cm² の加圧下で5秒間プレスして 電極を成形し、該電極2枚の間にイオン交換樹脂膜ナフ ィオン117をはさみ、160℃、40kg/cm²の 加圧下で5秒間プレスして一体化することよりなる燃料 電池用電極の作製法が開示されており、該方法によれば 少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得 られ、小型高出力密度の燃料電池の作成が可能となるこ とが記載されている。しかしながら、上記方法は、製造 工程が極めて複雑である欠点があり、しかもPTFEが 40 結着する温度360℃以上での熱処理を行なっていない ため電極の成形性に問題がある。

【0006】本発明は、従来技術におけるポリテトラク ロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製 造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電 池を提供することを目的としている。

[0007]

【問題を解決するための手段】本発明は、白金をカーボ ンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質とし てのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合 5)、812~817頁には、酸素極の電極触媒粉末と 50 して懸濁液を形成させ、該懸濁液を撓水化処理された電 極基材上に堆積させ、次いで加圧または吸引により該懸 濁液を、好ましくは分散させながら、電極基材で沪過し て該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電 極基材内に取り込ませることにより電極シートを形成 し、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜として のイオン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シ ートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを 特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものであ る.

【0008】本発明において、白金をカーボンブラック に担持してなる触媒の白金担持量は、通常5~40重量 %、好ましくは25~40重量%の範囲にある。

【0009】本発明における固体高分子電解質としての イオン交換樹脂の例として、例えばNAFION-11 7 (パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュポン社 製、商品名)があげられる。該イオン交換樹脂の溶媒溶 液としては、NAFION-117のアルコール溶液、 脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液などがあげら れ、その濃度は、通常 $0.1\sim5$ 重量%、好ましくは1~5重量%の範囲にある。

【0010】本発明において使用される稀釈用溶媒は、 懸濁液を得るために用いられるものであって、その例と して、脂肪族アルコールと水との混合溶媒、好ましくは i-プロパノールあるいはn-ブタノールと水との混合 溶媒などをあげることができる。

【0011】本発明において、白金担持触媒、イオン交 換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合方法として は、混合順序に特に制限はなく、同時に混合してもよ く、例えば超音波ホモジナイザーなどを用いて均一に混 合するのが好ましく、この混合により懸濁液が形成され 30 る.

【0012】本発明において、白金担持触媒、イオン交 換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合割合として は、該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹 脂として該触媒100重量部当り5~50重量部、好ま しくは10~50重量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量 が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、1 00~400重量部、好ましくは350~400重量部 の範囲にある。イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオ ン交換樹脂として触媒100重量部当り5重量部未満で 40 あっては樹脂が触媒粒子に充分に行きわたらず成膜性の 点で好ましくなく、50重量部を超えると触媒粒子の存 在しないイオン交換膜の部分が生じ好ましくない。稀釈 用溶媒の量が、該イオン交換膜の溶媒溶液100重量部 当り100重量部未満では懸濁液を得ることは困難で好 ましくなく、400重量部を超えると後述する沪過に時 間がかかりすぎるという点で好ましくない。また、稀釈 用溶媒の量は、形成されるスラリーの固形分濃度が2. 5~25重量%、好ましくは25~3重量%の範囲とな

満では後述する沪過に時間がかかりすぎるという問題が あり、25重量%を超えると懸濁液を得ることは困難で あって好ましくない。

4

【0013】このようにして形成されたスラリーは、 撓 水化処理した電極基材上に、白金量として0.01~4 mg/cm²の範囲でそれぞれ堆積される。白金量が 0.01mg/cm²未満では触媒の活性点が少なすぎ て一定量以上の電流を流すことができないので好ましく なく、4mg/cm²を超えると反応層の厚みが大きく なり抵抗が大きくなる点で好ましくない。次いで堆積さ れた懸濁液を加圧するか、あるいは電極基材に対し、懸 濁液と反対側を負圧にして吸引することにより、該懸濁 液を、好ましくは超音波ホモジナイザーなどを用いて分 散させながら、電極基材で沪過して該懸濁液中の白金担 持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませ ることにより電極シートが形成される。必要に応じて、 懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂がなくな るまで沪過を繰り返して行なう。ここに加圧は、例えば 加圧沪過装置により行ない、吸引は例えば吸引沪過装置 20 により行なわれる。

【0014】このようにして、施工された電極中に残存 する溶媒を蒸発・除去して電極シートが形成される。残 存溶媒の蒸発・除去は、例えば80℃真空乾燥によって 行なうことができる。

【0015】次いで、このようにして形成された電極シ ート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換 樹脂膜を挟んでホットプレスして電極シートとイオン交 換樹脂膜とを接合・一体化する。このホットプレスは、 通常温度140~200℃、圧力25~200kgf/ c m² およびプレス時間3~180秒の加圧条件下に行 なうことができる。

【0016】このようにして形成されたイオン交換樹脂 膜と電極シートとの接合体の両面に、常法により集電体 を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設け ることにより固体高分子型燃料電池を得ることができ る.

#### [0017]

【発明の効果】本発明によれば、従来技術におけるポリ テトラフルオロエチレンを用いることなく、著しく簡略 化された製造工程ですぐれた電池性能、特に低温におい ても大きな電流を得ることができる利点を有する固体高 分子型燃料電池が提供される。本発明方法によれば、懸 濁液の沪過の際、沪液が通過した部分が電極の作動時に おいては良好な物質移動の通路となり、物質移動が良好 で触媒利用率の高い固体高分子型燃料電池用電極が得ら れる。本発明方法によれば、懸濁液の加圧または吸引に よる沪温の際、懸濁液を分散させながら行なうことによ り、触媒層中の白金担持触媒粒子と固体高分子電解質た るイオン交換樹脂の両者が偏ることなく混合され、白金 る量であり、該スラリーの固形分濃度が2.5重量%未 50 担持触媒の利用率が向上し、電池の性能をさらに向上さ

せることができる。

[0018]

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明 する.

# 【0019】実施例1

カーボンブラックに40重量%の白金を担持してなる触 媒100g、5重量%ナフィオン117のアルコール溶 液800gおよび水とアルコールとの重量比4:1の混 合溶媒3200gよりなる混合物を超音波ホモジナイザ ーを用いて均一に混合して固形分濃度3.5重量%の懸 10 堆積された懸濁液を超音波ホモジナイザーで分散させな 濁液を形成した。25重量%PTFE溶液を用いて常法 により挽水化処理した、気孔率75%で厚さ0.4mm のカーボンペーパー上に懸濁液を白金量が4mg/cm <sup>2</sup> となるように堆積させ、200kPaの差圧の条件下 に懸濁液を沪過して懸濁液中の白金担持触媒およびナフ ィオン117をカーボンペーパー内に取り込ませて電極 シートを形成した。形成された電極シート2枚の間にN AFION117膜を挟み、150℃、200kgf/ cm²の加圧下60秒間プレスして電極シートとNAF ION-117膜とを接合・一体化し、得られた電極シ 20

ートとNAFION-117膜との接合体の両面に、常 法により集電体を密着させ、さらに水素出入口および酸 索出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得 た。得られた電池の電池性能について、水素流量0.2 リットル/min、常圧、酸素流量0.2リットル/m in、常圧で各ガスをおのおの電池の各極に導入し、電 池温度を60℃、水素ガスを加湿して発電試験を行なっ たところ図1のような電流-電圧曲線を得た。

6

#### 【0020】実施例2

がら沪過する以外、実施例1と同様にして固体高分子型 燃料電池を得、それについて実施例1と同様の電池性能 テストを行なったところ、図1のような電流ー電圧曲線 を得た。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の好ましい態様によって得られる電 池の性能における電圧と電流密度との関係を示すグラフ であり、1は実施例1の結果を示し、2は実施例2の結 果を示す。

【図1】

